

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局



(43) 国际公布日:  
2004年4月22日(22.04.2004)

PCT

(10) 国际公布号:  
WO 2004/033504 A1

- (51) 国际分类号<sup>7</sup>: C08F 4/65, 10/02
- (21) 国际申请号: PCT/CN2003/000436
- (22) 国际申请日: 2003年6月4日(04.06.2003)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
02120861.1 2002年6月6日(06.06.2002) CN
- (71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 中国石油化工股份有限公司(CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区惠新东街甲六号, Beijing 100029 (CN)。中国石油化工股份有限公司北京化工研究院(BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY, CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。
- (72) 发明人;及
- (75) 发明人/申请人(仅对美国): 王志武(WANG, Zhiwu) [CN/CN]; 谭忠(TAN, Zhong) [CN/CN]; 李天益(LI, Tianyi) [CN/CN]; 李兴波(LI, Xingbo) [CN/CN]; 张凯(ZHANG, Kai) [CN/CN]; 寇鹏(KOU, Peng) [CN/CN]; 崔海祥(CUI, Haixiang) [CN/CN]; 郭正阳(GUO, Zhengyang) [CN/CN]; 潘良(PAN, Liang) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。
- (74) 代理人: 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所(CCPIT PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE); 中国北京市阜成门外大街2号万通新世界广场8层, Beijing 100037 (CN)。
- (81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW
- (84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- 本国际公布:  
— 包括国际检索报告。
- 所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: A SOLID CATALYST COMPONENT FOR POLYMERIZATION OF ETHYLENE, PREPARATION THEREOF AND A CATALYST CONTAINING THE SAME

(54) 发明名称: 用于乙烯聚合的固体催化剂组分、其制备方法和包含它的催化剂

(57) Abstract: The present invention provides a catalyst component used for homopolymerization or co-polymerization of ethylene, comprising at least one suitable electron donor compound supported on a composition containing magnesium and titanium, wherein the electron donor compound is selected from the group consisting of aliphatic ethers, alicyclic ethers, aromatic ethers, aliphatic ketones and alicyclic ketones, and wherein the composition containing magnesium and titanium is prepared by dissolving a magnesium compound into a solvent system to form a homogeneous solution and then contacting the solution with a titanium compound in the presence of a precipitation aid to precipitate the composition. The present invention also relates to a method for the preparation of said catalyst component and a catalyst comprising thereof, and to use of the catalyst in homopolymerization or co-polymerization of ethylene.

(57) 摘要

本发明提供了一种用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分, 它包含负载在一种含镁和钛的组合物上的至少一种适宜的给电子体, 其中所述的给电子体化合物选自脂族醚、环脂族醚、芳香醚、脂族酮和环脂族酮, 并且其中含镁和钛的组合物是通过下述方法制备: 将镁化合物溶解于溶剂体系中, 形成均匀溶液后与钛化合物接触, 在助析出剂存在下, 析出所述组合物。本发明还提供所述催化剂组分的制备方法, 包含该催化剂组分的催化剂和该催化剂在乙烯均聚或共聚中的应用。

## 用于乙烯聚合的固体催化剂组分、 其制备方法和包含它的催化剂

### 相关申请的交叉参考

本申请要求 2002 年 6 月 6 日提交的 CN02120861.1 的优先权，该申请为了所有目的通过引用结合在此。

### 技术领域

本发明涉及一种用于烯烃特别是乙烯均聚或共聚的固体催化剂组分及其制备方法，以及含该固体催化剂组分的催化剂及其应用。

### 技术背景

众所周知，在烯烃的聚合反应，特别是乙烯的均聚或乙烯与  $\alpha$ -烯烃的共聚合反应中，大多采用以镁、钛、卤素和给电子体作为基本成分的催化剂组分。当这类催化剂在用于气相流化床聚合工艺时，为保证催化剂颗粒的形态和粒度分布更适于流化状态的操作，通常是将上述的催化剂组分负载于硅胶等载体之上。例如：US4,302,565、US4,379,759 和 CN 1064870A（相当于 EP0499093）中所公开的用于气相流化床反应的催化剂，是将由钛化合物、镁化合物和给电子体化合物制备的母体组分浸渍在硅胶等载体物质上，再用活化化合物处理浸渍过的母体组分来制备。在 US4,302,565、US4,379,759 中所使用的硅胶的平均粒径为 50~150 微米，表面积大于 50 米<sup>2</sup>/克，平均孔径大于 80 埃。

在上述公开的专利中，为了使催化剂可适用于乙烯的气相流化床

聚合工艺，对所使用的载体—二氧化硅平均粒径、表面积、孔径均有较严格的要求，而且这种载体物质的价格较贵，同时在使用前需对二氧化硅载体进行严格的活化，这些都造成催化剂的生产成本的增加；而且催化剂活性组分是通过浸渍等方法负载于载体上，其催化剂效率也不令人满意。另外，使用该催化剂生产的聚乙烯粉料中细粉量较大，通常 150 微米以下颗粒占全部粉料的 15Wt%左右，这一点是在工业生产中很不希望的。同时，该催化剂在应用于乙烯气相流化床聚合工业装置时，催化剂大多以固体的形式进料，进加料方法稳定性差，易出现堵管、架桥现象。

中国专利 CN85100997 (US4784983) 中，公开了一种用于烯烃聚合催化剂，其是通过卤化镁溶解于有机环氧化合物、有机磷化合物形成均匀溶液，再与至少一种助析出剂、一种多元羧酸酯给电子体以及钛的卤化物及其衍生物作用而制备的，该催化剂用于丙烯聚合时，显示了较高的聚合活性和较好地立体定向性，但用于乙烯聚合时活性偏低，而且聚合物的粒度分布较宽，而且该催化剂的氢调敏感性不好。

在上述中国专利 CN85100997 的基础上，中国专利 CN1229092A (EP1083187A1) 又公开了一种用于乙烯均聚或共聚的催化剂，其是通过卤化镁溶解于有机环氧化合物、有机磷化合物再加入给电子体激化剂形成均匀溶液，再与至少一种助析出剂以及钛的卤化物及其衍生物作用而制备的，该催化剂用于乙烯的淤浆聚合时显示了很高的活性，同时所得聚合物的颗粒形态较好，表观密度也较高。但事实上，这种加入了醇类激化剂的催化剂组分在用于乙烯气相聚合工艺，特别是流化床聚合工艺时，尤其是在聚合反应的初始阶段，聚合反应较快，使生成的聚合物容易破碎，聚合物颗粒较细，粒度在 70~150 微米的聚

合物颗粒占 50Wt% ~ 60Wt%，而且聚合物颗粒的形状规则性也不好，流动性差，结果不令人满意。

因此，非常需要提供一种高效的、可得到低细粉含量聚合物的固体催化剂组分，该催化剂组分具有相对窄的颗粒大小分布和适宜的平均粒径，催化剂活性较高，非常适于乙烯的淤浆聚合或气相聚合，特别适用于催化剂以浆液形式进料的乙烯的气相流化床聚合工艺。

然而，本发明人现已发现，通过将适宜的给电子体化合物和任选的钛化合物负载在一种含镁和钛的组合物载体上，或者将适宜的给电子体化合物和钛化合物负载在一种含镁化合物的组合物上，并任选地用活化剂处理该含有镁、钛和给电子体化合物的产物，无须采用硅胶等作为载体，即可得到颗粒的平均粒径适宜并且分布较窄的催化剂，同时，由于催化剂具有较好的颗粒形态，在聚合反应过程中不易破碎，非常适用于乙烯的聚合或共聚合反应中，特别是采用气相聚合的工艺中的催化剂。而且本发明的催化剂由于在催化活性方面有了较大的提高，故可采用惰性稀释剂将催化剂稀释，通过泵送进料方式来实现均匀液体进料，以解决上述催化剂进料中出现的问题。

### 发明概述

本发明的一个目的是提供一种用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分，它包含负载在一种含镁和钛的组合物上的至少一种给电子体化合物，其中所述的给电子体化合物选自脂族醚、环醚、芳香醚、脂族酮和脂族环酮，其中含镁和钛的组合物是通过下述方法制备：将镁化合物溶解于溶剂体系中，形成均匀溶液后与钛化合物接触，在助析出剂存在下，析出所述组合物。

本发明的另一个目的是提供一种用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分，它包含负载在含镁化合物的组合物上的至少一种给电子体化合物和至少一种钛化合物，其中所述的给电子体化合物选自脂族醚、环醚、芳香醚、脂族酮和脂族环酮。

本发明的又一个目的是提供一种用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分的制备方法，包括下述步骤：

将镁化合物溶解于含有有机环氧化合物和有机磷化合物的溶剂体系中，形成均匀溶液后与钛化合物混合，在助析出剂存在下，析出固体物；用给电子体化合物和任选的钛化合物处理得到的固体物；然后任选地，采用活化剂对上述处理过的产物进行活化，得到催化剂组分。

本发明的再一个目的是提供一种适用于乙烯均聚或共聚的催化剂，包括以下两组份的反应产物：

- (1) 上述的催化剂组分；和
- (2) 助催化剂有机铝组份。

本发明的又一个目的是提供一种本发明的催化剂在乙烯均聚或乙烯与至少一种  $C_3-C_8$  的  $\alpha$ -烯烃共聚合中的应用。在一个优选的实施方案中，本发明提供一种本发明的催化剂在乙烯气相或淤浆均聚或共聚合中的应用。

本发明的再一个目的是提供一种乙烯均聚或乙烯与至少一种  $C_3-C_8$  的  $\alpha$ -烯烃共聚合的方法，包括使乙烯或乙烯与至少一种  $C_3-C_8$  的  $\alpha$ -烯烃与本发明的催化剂在聚合条件下接触。在一个优选的实施方案中，本发明提供一种乙烯均聚或乙烯与至少一种  $C_3-C_8$  的  $\alpha$ -烯烃共聚合的方法，包括使乙烯或乙烯与至少一种  $C_3-C_8$  的  $\alpha$ -烯烃与本发明的催化剂在淤浆或气相工艺中，在聚合条件下接触。

## 发明内容

本发明提供一种用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分，它包含负载在一种含镁和钛的组合物上的至少一种适宜的给电子体。

所述的含镁和钛的组合物可以广泛地采用本领域技术人员所熟知的大量的含镁和钛的 Ziegler-Natta 催化剂组分，其中较为优选的是将镁的化合物溶解于溶剂体系中，形成均匀的溶液，然后与钛化合物和任选的助析出剂接触，形成含有镁和钛的组合物。

所述的镁化合物选自二卤化镁、二卤化镁的水合物或醇合物以及二卤化镁分子式中其中一个卤原子被烃氧基或卤代烃氧基所置换的衍生物中的一种，或它们的混合物。

其中溶剂体系中可含有任何现有技术中已公开的、可溶解镁化合物的大量给电子体化合物，如有机醇、羧酸、醛、胺、过渡金属烷氧化物等。这种可使固态镁化合物变为溶液的给电子体化合物公开于例如 US6111038 中，在此引入本发明作为参考。

这种溶剂体系中优选地含有机环氧化合物和有机磷化合物，必要时也可加入烷烃或芳烃作为稀释剂。因此，按照本发明的一个优选实施方案，可通过将镁化合物溶解于含有机环氧化合物和有机磷化合物的溶剂体系中，形成均匀溶液后，与钛的卤化物或其衍生物接触反应，在助析出剂存在下，析出固体，来制备本发明所述的含镁/钛的组合物。与制备方法有关的内容公开于中国专利 CN85100997 (US4784983) 中，在此引入本发明作为参考。在与钛的卤化物或其衍生物接触之前的含镁溶液中，也可以引入如醇、醚等活性促进剂，相关内容公开于中国专利 CN1229092A (EP1083187A1) 中，在此引入本发明作为参考。

按照本发明的另一个优选实施方案,可通过将镁化合物溶解于含有支化的脂肪醇的溶剂体系中,形成均匀溶液后,与钛的卤化物或其衍生物接触反应,在助析出剂存在下,析出固体,来制备本发明所述的含镁/钛的组合物。

可用于本发明的所述的有机环氧化合物选自碳原子数在2~8的脂肪族烯烃、二烯烃或卤代脂肪族烯烃或二烯烃的氧化物、缩水甘油醚和内醚中的至少一种。例如但不局限于:环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、丁二烯氧化物,丁二烯双氧化物、环氧氯丙烷、甲基缩水甘油醚、二缩水甘油醚。

可用于本发明的所述的有机磷化合物选自正磷酸或亚磷酸的烷基酯或卤代烷基酯。例如但不局限于:正磷酸三甲酯、正磷酸三乙酯、正磷酸三丁酯、正磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸苯甲酯。

支化的脂肪醇的一个实例是2-乙基己醇。

所述溶剂体系中一般还包含惰性烃稀释剂,例如芳香烃如苯,甲苯,二甲苯,乙苯等;脂肪烃如庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、煤油、溶剂油、液体石蜡等。

可用于本发明的所述的助析出剂选自有机酸、有机酸酐、醚、酮中的一种,或它们的混合物。例如但不局限于:乙酸酐、邻苯二甲酸酐、丁二酸酐、顺丁烯二酸酐、均苯四甲酸二酐、醋酸、丙酸、丁酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙酮、甲乙酮、二苯酮、甲醚、乙醚、丙醚、丁醚、戊醚。

本发明催化剂组分的主要特点是在例如上述含镁/钛的组合物上再进一步负载上至少一种适宜的给电子体,和任选的钛的卤化物或其衍

生物。

可用于本发明的给电子体化合物可选自脂族醚、环脂族醚、芳香醚、脂族酮和脂环族酮；优选为  $C_2 \sim C_{12}$  脂肪醚、 $C_3 \sim C_5$  环醚、 $C_7 \sim C_8$  芳香醚、 $C_3 \sim C_6$  饱和或不饱和的脂肪酮， $C_5 \sim C_{10}$  脂环族酮。非限制性实例为乙醚、正丁醚、己醚、苯乙醚、四氢呋喃（THF）、丙酮、丁酮、甲基异丁基酮、4-甲基-3-戊烯-2-酮、己二酮、环己酮。这类给电子体可以单独使用或几种配合使用。

优选用于本发明的所述的钛化合物的通式为  $Ti(OR)_aX_b$ ，式中 R 为  $C_1 \sim C_{14}$  的脂族烃基或芳族烃基，X 为卤素，a 是 0、1 或 2，b 是 1 至 4 的整数， $a+b=3$  或 4。具体可选用四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、四丁氧基钛、四乙氧基钛、一氯三乙氧基钛、二氯二乙氧基钛、三氯一乙氧基钛、三氯化钛中的一种或它们的混合物，优选四氯化钛、三氯一乙氧基钛、三氯化钛等。

按照本发明的另一方面，提供一种用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分，其包含负载在一种含镁化合物的组合物上的至少一种适宜的给电子体和至少一种钛化合物，其中所述的给电子体化合物选自脂族醚、环脂族醚、芳香醚、脂族酮和脂环族酮。其中所述的给电子体和钛化合物如上所述。含镁化合物的组合物是例如本领域已知的所谓球型载体，其是氯化镁和乙醇的组合物。球型载体制备方法的细节可参考 EP395083，该文献结合在此作为参考。

根据实际应用过程中对催化剂活性的要求，还可以采用至少一种活化剂对本发明的催化剂组分进行处理。

所述的活化剂化合物的通式为  $AlR'_dX'_eH_e$ ，式中  $R'$  为  $C_1 \sim C_{14}$  的饱和烃基， $X'$  为卤素，d 是 1-2，e 是 1 或 0， $c+d+e=3$ 。活化剂的实



例包括但不限于  $\text{AlEt}_3$ 、 $\text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$ 、 $\text{Al}(\text{n-Bu})_3$ 、 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 、 $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 、 $\text{Al}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$ 、 $\text{AlEt}_2\text{H}$  等。

在一个优选的实施方案中, 本发明提供一种用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分的制备方法, 包括下述步骤:

(1) 含镁和钛的组合物的制备: 将镁化合物溶解于含有机环氧化合物和有机磷化合物的溶剂体系中, 形成均匀溶液后与钛化合物混合, 在助析出剂存在下, 析出含镁/钛的固体物。

其中各组分之间的比例, 以每摩尔镁化合物计, 有机环氧化合物为 0.2~10 摩尔, 有机磷化合物为 0.1~3 摩尔, 助析出剂为 0.03~1.0 摩尔, 钛化合物 0.5~120 摩尔。

(2) 用给电子体化合物和任选的钛化合物处理步骤(1)得到的含镁/钛的固体物, 以每摩尔镁化合物计, 钛化合物为 0~30 摩尔, 优选为 0.5~10 摩尔; 给电子体为 0.01~10 摩尔, 优选为 0.05~1mol。

(3) 任选地, 采用通式为  $\text{AlR}'_d\text{X}'_e\text{H}$  活化剂化合物, 式中  $\text{R}'$  为  $\text{C}_1\sim\text{C}_{14}$  的饱和烃基,  $\text{X}'$  为卤素,  $d$  是 1-2,  $e$  是 1 或 0,  $c+d+e=3$ , 对步骤(2)得到的反应产物进行活化, 以每摩尔镁化合物计, 活化剂 0.1~10 摩尔。

在上述方法中, 优选钛化合物的通式为  $\text{Ti}(\text{OR})_a\text{X}_b$ , 式中  $\text{R}$  为  $\text{C}_1\sim\text{C}_{14}$  的脂族烃基或芳族烃基,  $\text{X}$  为卤素,  $a$  是 0、1 或 2,  $b$  是 1 至 4 的整数,  $a+b=3$  或 4。其实例如前所述。

一般地, 在本发明所得到的催化剂组分中, 镁: 5~30%, 钛: 0.1~10%, 卤素: 15~65%, 给电子体: 1~60%, 基于催化剂组分的总重量。

本发明催化剂组分的平均粒径以 D50 表示, 一般地为 5~35 微米, 优选地为 10~25 微米。

本发明还涉及一种用于乙烯均聚或共聚的催化剂，它含有上述的本发明催化剂组分与助催化剂有机铝化合物的反应产物。有机铝助催化剂是本领域众所周知的。在一个实施方案中，所用的有机铝化合物是通式为  $\text{AlR}^n_3$  的烷基铝，其中  $\text{R}^n$  为相同或不相同的  $\text{C}_{1-9}$  的烷基，或氯，但是  $\text{R}^n$  不同时为氯。可以选用一种或两种以上的烷基铝混合使用，优选  $\text{AlEt}_3$ 、 $\text{Al}(\text{iso-Pro})_3$ 、 $\text{Al}(\text{n-Bu})_3$ 、 $\text{Al}(\text{iso-Bu})_3$ 、 $\text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$ 、 $\text{Al}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$ 、 $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  等。催化剂组分与有机铝化合物之间的比例，以钛与铝的摩尔比计为：1: 5~1: 100，优选为 1: 8~1: 30。

本发明涉及的催化剂适用于乙烯的均聚合或乙烯与其他  $\alpha$ -烯烃的共聚合， $\alpha$ -烯烃可采用 丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基戊烯-1 中的一种或多种。其聚合工艺采用气相法、淤浆法和溶液法，更适合于气相流化床聚合，特别是气相流化床的冷凝技术。由于本发明催化剂的活性很高，故可采用惰性稀释剂将催化剂稀释，例如矿物油等，通过泵送进料方式来实现均匀地催化剂浆液进料，操作稳定。

### 具体实施方式

下面给出的实施例是为了说明本发明，而不是对本发明进行限制。除非另外指出，所有操作在氮气氛下进行。

测试方法：

- 1、 熔融指数 (MI) 是根据 ASTM D1238-99, 在  $190^\circ\text{C}$ ，2.16kg 负荷下测定；
- 2、 流动指数 (FI) 是根据 ASTM D1238-99, 在  $190^\circ\text{C}$ ，21.6kg 负荷下测定；

- 3、 熔流比 (MFR) 是上述测定的熔融指数与流动指数的比;
- 4、 聚合物密度是根据 ASTM D1505-98 方法测定;
- 5、 粒度分布 - 根据基于单色激光的光衍射原理的方法, 用购自英国 Malvern 公司的 "Malvern Instr. 2600" 测试仪测试.

#### 实施例 1:

##### 1、 催化剂组分的制备

将 4.8 克无水氯化镁、93 毫升甲苯、4.0 毫升环氧氯丙烷、12.5 毫升磷酸三丁酯相继加入到经过氮气充分置换的反应釜内, 在搅拌转速 450rpm、温度为 60℃ 的条件下, 反应两小时, 加入 1.4 克邻苯二甲酸酐, 继续反应一小时, 降温至 -28℃, 用 1 小时滴加四氯化钛 56 毫升, 用 4 小时逐渐升温至 85℃, 恒温一小时。在升温过程中逐渐析出固体物。滤去母液, 经甲苯及己烷各两次洗涤后干燥, 得到含镁/钛的固体物 A。

将 10 克固体物 A 加入到经过氮气充分置换的另一反应釜内, 相继加入 90ml 异戊烷、0.3 克三氯化钛及 30 毫升四氢呋喃, 常温下反应一小时, 滤掉溶液, 再加入 90ml 异戊烷, 3.5 毫升体积浓度 26.43% 的一氯二乙基铝的异戊烷溶液在室温下反应一小时, 经蒸发干燥得到颗粒状固体物组分 B 11.5 克, 其中含有 Ti 1.43% (重量)、Mg 12.8% (重量)、四氢呋喃 49.1% (重量)。

##### 2、 乙烯淤浆聚合

在容积为 2 升的不锈钢反应釜, 经氢气气体充分置换后, 在搅拌下, 用氮气压入己烷约 0.5 升, 用注射器注入浓度为 1mmol/ml 三乙基铝—己烷溶液 2ml, 搅拌下再加入约 30 mg 的上述固体组分 B, 补充己烷至

总量约为 1 升。加料完毕后升温并先后通入氢气与乙烯,  $2.8 \times 10^5 \text{Pa H}_2$ ,  $7.5 \times 10^5 \text{Pa}$  乙烯, 聚合温度为  $85^\circ\text{C}$ , 反应两小时。在聚合过程中补充乙烯, 以维持乙烯的分压。然后降温、排掉釜内余压, 放出聚合物浆液料, 滤去己烷, 用红外灯将聚合物(干燥), 得到聚乙烯粉料, 结果见表 1。分别测定聚合物和催化剂的粒度, 结果见表 2 和 3。

#### 实施例 2:

在用氮气充分吹扫的反应釜中, 相继加入实施例 1 中制备的固体物 A 10 克, 异戊烷 90 毫升, 常温下滴加四氯化钛 0.7 毫升及四氢呋喃 5 毫升, 常温反应一小时, 再加入 2 毫升体积浓度 26.43% 的一氯二乙基铝的异戊烷溶液, 反应一小时, 蒸发干燥得到固体组分 B11.3 克, 含有 Ti2.90% (重量)、Mg12.0% (重量)、四氢呋喃 20.6% (重量)。

评价所述催化剂组分, 聚合程序和评价条件与实施例 1 所述相同, 结果见表 1。

#### 实施例 3:

在用氮气充分吹扫的反应釜中, 相继加入实施例 1 中制备的固体组分 A10 克, 甲苯 60 毫升, 四氯化钛 40 毫升, 常温下滴加四氢呋喃 8.3 毫升, 升温至  $120^\circ\text{C}$ , 反应一小时, 滤掉溶液, 100ml 己烷洗涤三次, 真空干燥得到固体组分 B10.6 克, 含有 Ti3.61% (重量)、Mg13.5% (重量)、四氢呋喃 24.1% (重量)。

评价所述催化剂组分, 聚合程序和评价条件与实施例 1 所述相同, 结果见表 1。

**实施例 4:**

将 4.8 克无水氯化镁、92 毫升甲苯、4.0 毫升环氧氯丙烷、12.5 毫升磷酸三丁酯相继加入到用氮气充分吹扫的反应釜内，在搅拌转速 450rpm、温度为 60℃ 的条件下，反应两小时，加入 1.4 克邻苯二甲酸酐，继续反应一小时，降温至 -28℃，用 1 小时滴加四氯化钛 56 毫升，用 4 小时逐渐升温至 85℃，恒温一小时。在升温过程中逐渐析出固体。通过抽滤滤去釜内母液后，滤饼经己烷二次洗涤得到含镁/钛的固体物 A。向盛有固体组分 A 的反应釜中加入 60ml 己烷，在搅拌下加入 2.4ml THF，常温反应 1 小时，经两次己烷洗涤并真空干燥得到颗粒状固体物组分 B 6.72 克，其中含有 Ti 2.54% (重量)、Mg 17.3% (重量)、四氢呋喃 16.9% (重量)。

评价所述催化剂组分，聚合程序和评价条件与实施例 1 所述相同，结果见表 1。

**实施例 5:**

将 4.8 克无水氯化镁、92 毫升甲苯、4.0 毫升环氧氯丙烷、12.5 毫升磷酸三丁酯相继加入到经过氮气充分置换的反应釜内，在搅拌转速 450rpm、温度为 60℃ 的条件下，反应两小时，加入 1.4 克邻苯二甲酸酐，继续反应一小时，降温至 -28℃，用 1 小时滴加四氯化钛 56 毫升，用 4 小时逐渐升温至 85℃，恒温一小时。在升温过程中逐渐析出固体。通过抽滤滤去釜内母液后，滤饼经己烷二次洗涤得到含镁/钛的固体物 A。向盛有固体组分 A 的反应釜中，加入 90ml 己烷，在搅拌下加入 10ml TiCl<sub>4</sub>，60℃ 反应 0.5 小时，抽滤后加入 60ml 己烷，在搅拌下加入 1.5ml THF，常温反应 1 小时，经两次己烷洗涤并真空干燥得

到颗粒状固体物组分 B7.68 克, 其中含有 Ti 8.32% (重量)、Mg17.9% (重量)、四氢呋喃 10.2% (重量)。

评价所述催化剂组分, 聚合程序和评价条件与实施例 1 所述相同, 结果见表 1。

#### 实施例 6

##### 催化剂的制备

将 4.8 克无水氯化镁、93 毫升甲苯、4.0 毫升环氧氯丙烷、12.5 毫升磷酸三丁酯相继加入到经过氮气充分置换的反应釜内, 在搅拌转速 450rpm、温度为 60℃ 的条件下, 反应两小时, 加入 1.4 克邻苯二甲酸酐, 继续反应一小时, 降温至 -28℃, 在维持恒温的条件下用 1 小时滴加四氯化钛 56 毫升, 用 4 小时逐渐升温至 85℃, 恒温 1 小时。在升温过程中逐渐析出固体。通过抽滤滤去釜内母液后, 滤饼经己烷二次洗涤得到含镁/钛的固体物 A。

向盛有固体组分 A 的反应釜中, 加入 60ml 己烷, 在搅拌下加入 1.5ml THF, 常温反应 1 小时。抽滤, 固体残余物用己烷洗涤两次, 然后向反应釜内加入 60ml 己烷并降温至 -10℃, 恒温下向釜内缓慢加入 1.5 毫升体积浓度 26.43% 的一氯二乙基铝己烷溶液。缓慢升温至室温, 抽滤并用己烷洗涤两次。真空干燥得到颗粒状固体物组分 B7.58 克, 其中含有 Ti 2.30% (重量)、Mg17.6% (重量)、四氢呋喃 12.2% (重量)。

聚合条件同实施例 1, 结果见表 1。

#### 比较例 1:

依照 US4, 302, 565、US4, 379, 759 所公开的方法制备催化剂组分:

硅胶的活化: 将 948# 球形硅胶 (美国 Grace 公司) 在 600℃ 活化 4

小时,

在氮气氛围下,向反应釜内加入 100ml THF、三氯化钛 0.74g、无水氯化镁 1.13g,升温至 70℃,反应 1 小时,作为母料备用。向另一个反应釜加入异戊烷 60ml,加入上述活化后的硅胶 10g、三乙基铝 4.3ml,常温反应 30min,在 55℃下蒸发釜内的异戊烷至反应釜内物料中铝的含量为 1.65%重量,然后将准备好的母料转移至该反应釜内,升温至有回流产生,恒温 1 小时。蒸发反应釜内的 THF 至釜内物料 THF 含量为 12.6%重量,加入异戊烷 86ml、一氯二乙基铝 5.3ml 常温下反应 30min,加入三正己基铝 3.3ml 常温下反应 30min.经真空干燥得到颗粒状固体。最终催化剂组分中含有 Ti0.78% (重量)、Mg1.58% (重量)、四氢呋喃 10.9% (重量)。

评价所述催化剂组分,聚合程序和评价条件与实施例 1 所述相同,结果见表 1。

## 比较例 2

依照中国专利 CN1229092A 所公开的方法制备催化剂组分:

在经高纯  $N_2$  充分置换的反应器中,依次加入 4g 无水  $MgCl_2$ 、60ml 甲苯、2.2ml 环氧氯丙烷、4.6ml 磷酸三丁酯、1ml 乙醇,搅拌下升温至 80℃,并维持 15 分钟固体完全溶解,形成均匀溶液,然后加入邻苯二甲酸酐 1.1g,再维持 1 小时,将该溶液冷却至 -25℃,再将 0.5mol 四氯化钛滴入其内,然后缓慢升温至 80℃,反应 3 小时,过滤后分别用甲苯和己烷洗涤 6 次,真空干燥,得到固体催化剂组分。

评价所述催化剂组分,聚合程序和评价条件与实施例 1 所述相同,结果见表 1。分别测定聚合物和催化剂的粒度,结果见表 2 和 3。

表 1: 实施例及比较例的聚合结果

实施例	活性 (gPE/gcat)	聚合物 BD (g/cm <sup>3</sup> )	150 μm 以下细粉的 含量 (Wt%)	MI (g/10min)
实施例 1	6677	0.350	5.2	2.02
实施例 2	11196	0.353	10.8	0.56
实施例 3	8060	0.417	10.7	0.22
实施例 4	7547	0.343	0.7	0.91
实施例 5	9863	0.328	1.6	0.60
实施例 6	9750	0.45	1.4	1.3
比较例 1	840	0.36	14.7	0.48
比较例 2	30700	0.37	54.6	0.51

表 2 实施例 1 与比较例 2 的聚合物粒度分布比较

	>800 μm	800 μm ~ 350 μm	350 μm ~ 150 μm	150 μm ~ 75 μm	<75 μm
实施例 1	8.6	57.8	28.4	4.1	1.1
比较例 2	8.0	11.0	26.4	44.6	10.0

表 3 实施例 1 与比较例 2 的催化剂粒度分布比较

	d10 μm	d50 μm	d90 μm
实施例 1	3.443	19.23	31.032
比较例 2	2.549	7.682	15.019



## 实施例 7:

取实施例 3 得到的固体催化剂组分 1g 与液体石蜡、三正己基铝、一氯二乙基铝配成催化剂组分浓度为 1mgTi/ml 的淤浆混合物, 其中三正己基铝与一氯二乙基铝用量按: 三正己基铝/THF=0.2 (mol/mol), 一氯二乙基铝/THF=0.5 (mol/mol).

## 乙烯与丁烯-1 的气相共聚

将上述配置的淤浆混合物与三乙基铝助催化剂一起用于乙烯与丁烯-1 的共聚合, 该共聚合是在  $\phi 150\text{mm}$  的流化床中试装置中进行, 该流化床为间歇操作. 聚合条件及一些结果如下:

聚合温度:	88℃
催化剂量:	上述淤浆混合物 1ml, 三乙基铝 2.5g
总压, Kpa:	1700
丁烯-1/乙烯摩尔比:	0.146
氢气/乙烯摩尔比:	0.149
反应时间, 小时:	3.0
气体流速, 米/秒:	0.28
聚合物密度, g/cm <sup>3</sup> :	0.922
熔融指数, g/10min:	0.75
流动指数, g/10min:	22.2
熔流比:	29.6
产率:	6999gPE/gCAT
聚合物粉料堆积密度, g/cm <sup>3</sup> :	0.31

## 实施例 8:

### 1、催化剂组分的制备

将 6.5 千克无水氯化镁、124.6 升甲苯、5.4 升环氧氯丙烷、16.9 升磷酸三丁酯相继加入到经过氮气充分置换的反应釜内，在搅拌转速 130rpm、温度为 60℃ 的条件下，反应 3.5 小时，加入 1.89 千克邻苯二甲酸酐，继续反应一小时，降温至 -28℃，滴加四氯化钛 75.8 升，经 4 小时逐渐升温至 80℃，恒温一小时。在升温过程中逐渐析出固体。滤去母液，经甲苯及己烷 3-5 次洗涤后干燥，得到含镁/钛的固体物 A。

将 2 升四丁氧基钛和 6.8 升四氢呋喃加入到经过氮气充分置换的溶解釜中，搅拌均匀后再加入 680 克三氯化钛，搅拌转速 200rpm 的条件下溶解形成钛化合物溶液。

将固体物 A 转移至另一用氮气充分置换的反应釜内，加入 100 升己烷、在搅拌 130rpm、温度为 10℃ 的条件下滴加 8.26 升钛化合物溶液。常温下反应一小时，滤掉溶液，并且用己烷洗涤两次，再加入 80 升己烷，4.4 升体积浓度 14% 的一氯二乙基铝溶液反应一小时，经真空干燥得到颗粒状固体物组分 B 16.0 千克，其中含有 Ti 3.13% (重量)、Mg 17.1% (重量)、铝 0.73% (重量)、四氢呋喃 30.2% (重量)。

### 2、淤浆聚合

评价所述催化剂组分，聚合程序和评价条件与实施例 1 所述相同，结果见表 4。

### 3、乙烯与丁烯-1 的气相共聚

取上述固体物组分 B 1g 与液体石蜡、三正己基铝、一氯二乙基铝配成 1mgTi/ml 浓度的淤浆混合物，其中三正己基铝与一氯二乙基铝用量按：三正己基铝/THF=0.2(mol/mol)，一氯二乙基铝/THF=0.5(mol/mol)。

将上述配置的淤浆混合物与三乙基铝助催化剂一起用于乙烯与丁烯-1 的共聚合, 该共聚合是在 $\phi 150\text{mm}$  的流化床中试装置中进行, 该流化床为间歇操作。聚合条件如下:

聚合温度:	88℃
催化剂量:	上述淤浆混合物 1ml, 三乙基铝 2.5g
总压, Kpa:	1700
丁烯-1/乙烯摩尔比:	0.31
氢气/乙烯摩尔比:	0.12
反应时间, 小时:	3.0
气体流速, 米/秒:	0.28
聚合物密度, $\text{g}/\text{cm}^3$ :	0.919
熔融指数, $\text{g}/10\text{min}$ :	1.84
熔流比:	30.2
产率, $\text{gPE}/\text{gCAT}$ :	14100
聚合物粉料堆积密度, $\text{g}/\text{cm}^3$ :	0.32

#### 实施例 9:

##### 1、催化剂组分的制备

将 4.8 克无水氯化镁、93 毫升甲苯、4.0 毫升环氧氯丙烷、12.5 毫升磷酸三丁酯相继加入到经过氮气充分置换的反应釜内, 在搅拌转速 450rpm、温度为 60℃ 的条件下, 反应两小时, 加入 1.4 克邻苯二甲酸酐, 继续反应一小时, 降温至 -28℃, 用 1 小时滴加四氯化钛 56 毫升, 用 4 小时逐渐升温至 85℃, 恒温一小时。在升温过程中逐渐析出固体物。滤去母液, 经甲苯及己烷各两次洗涤后干燥, 得到含镁/钛

的固体物 A。向盛有固体组分 A 的反应釜加入 100ml 己烷, 在搅拌下滴加环己酮 1.5 毫升, 常温反应一小时, 经三次己烷洗涤并真空干燥得到颗粒状固体物组分 B 5.2 克, 其中含有 Ti 2.00%(重量)、Mg 17.5%(重量)、环己酮 14.5%(重量)。

## 2、淤浆聚合

评价所述催化剂组分, 聚合程序和评价条件与实施例 1 所述相同, 结果见表 4。

### 实施例 10:

催化剂制备其它条件同实施例 9, 环己酮 1.5 毫升改为 4-甲基-3-戊烯-2-酮 1.7 ml, 得到颗粒状固体物组分 B 7.3 克, 其中含有 Ti 3.44%(重量)、Mg 17.4%(重量)、4-甲基-3-戊烯-2-酮 17.8%(重量)。

评价所述催化剂组分, 聚合程序和评价条件与实施例 1 所述相同, 结果见表 4。

### 实施例 11:

催化剂制备其它条件同实施例 9, 环己酮 1.5 毫升改为苯乙醚 1.5ml, 得到颗粒状固体物组分 B 5.6 克, 其中含有 Ti 1.46%(重量)、Mg 17.2%(重量)、苯乙醚 2.22%(重量)。

评价所述催化剂组分, 聚合程序和评价条件与实施例 1 所述相同, 结果见表 4。

### 实施例 12:

催化剂制备其它条件同实施例 9, 环己酮 1.5 毫升改为正丁醚

1.5ml, 得到颗粒状固体物组分 B 6.3 克, 其中含有 Ti 1.77% (重量)、Mg 18.1% (重量)、正丁醚 2.71% (重量)。

评价所述催化剂组分, 聚合程序和评价条件与实施例 1 所述相同, 结果见表 4。

#### 实施例 13:

催化剂制备其它条件同实施例 9, 环己酮 1.5 毫升改为丁酮 1.5ml, 得到颗粒状固体物组分 B 7.3 克, 其中含有 Ti 3.38% (重量)、Mg 17.7% (重量)、丁酮 15.8% (重量)。

评价所述催化剂组分, 聚合程序和评价条件与实施例 1 所述相同, 结果见表 4。

#### 实施例 14:

催化剂制备其它条件同实施例 9, 环己酮 1.5 毫升改为己二酮在 2、5 位) 1.5ml, 得到颗粒状固体物组分 B 7.2 克, 其中含有 Ti 1.79% (重量)、Mg 17.2% (重量)、己二酮 15.7% (重量)。

评价所述催化剂组分, 聚合程序和评价条件与实施例 1 所述相同, 结果见表 4。

#### 实施例 15:

催化剂制备其它条件同实施例 9, 环己酮 1.5 毫升改为四氢吡喃 1.5ml, 得到颗粒状固体物组分 B 10.5 克, 其中含有 Ti 1.79% (重量)、Mg 17.6% (重量)、四氢吡喃 13.4% (重量)。

评价所述催化剂组分, 聚合程序和评价条件与实施例 1 所述相同,

结果见表 4。

#### 实施例 16:

##### 1、催化剂的制备

将 9.6 克无水氯化镁、50 毫升甲苯、46.8 毫升二乙基己醇相继加入到经过氮气充分置换的反应釜内，在搅拌转速 450rpm、温度为 110℃ 的条件下，反应约 120 分钟，加入 2.22 克邻苯二甲酸酐，继续反应约 60 分钟。取上述均匀溶液 50ml 缓慢加入盛有 200ml 四氯化钛的反应釜内，此过程保持釜温为 -20℃ 并不停的搅拌，加完后用大约 180 分钟逐渐升温至 110℃，恒温 2 小时。在升温过程中逐渐析出固体物。抽滤除去母液得到固体组分 A。

向固体组分 A 的反应釜内，加入 200ml 四氯化钛，升温至 110℃，恒温 2 小时。除去母液，固体残余物用 60℃ 己烷洗涤 3 次。向反应釜加入 90ml 己烷，缓慢加入 3.0ml 四氢呋喃并反应 1 小时，在经过两次己烷洗后，蒸发干燥得到颗粒状固体成分 6.1g，其中含有 Ti1.96%（重量）、Mg17.7%（重量）、四氢呋喃 29.9%（重量）。

##### 2、聚合

评价所述催化剂组分，聚合程序和评价条件与实施例 1 所述相同，结果见表 4。

#### 实施例 17:

用癸烷代替甲苯作溶剂按实施例 16 的方法得到颗粒状固体成分 B 6.2g，其中含有 Ti1.95%（重量）、Mg17.9%（重量）、四氢呋喃 24.2%（重量）。评价所述催化剂组分，聚合程序和评价条件与实施例 1 所述

相同, 结果见表 4.

表 4: 聚合结果

实施例	活性 (gPE/gCat)	BD (g/cm <sup>3</sup> )	150 $\mu$ m 以下细粉的含量 (wt%)	MI (g/10min)
实施例 8	6190	0.39	2.8	1.44
实施例 9	4788	0.38	3.8	1.13
实施例 10	5397	0.33	6.4	1.28
实施例 11	4935	0.33	10.4	0.26
实施例 12	4826	0.32	11.9	0.30
实施例 13	6548	0.29	5.1	1.32
实施例 14	3740	0.36	8.8	0.39
实施例 15	4641	0.34	4.9	0.43
实施例 16	6871	0.34	4.2	0.75
实施例 17	5432	0.33	5.7	0.56

实施例 18:

#### 1. 催化剂组分的制备

按照 EP395083 公开的方法制备镁醇合物的球形载体。用热处理的方法在 95℃ 脱去部分的醇, 使载体中醇镁比为 0.83mol/mol。取 10g 上述载体, 90ml 己烷加入到反应釜内, 在搅拌转速 450rpm, 常温条件下, 加入 6ml26.43% 体积的一氯二乙基铝的己烷溶液, 5ml 四氯化钛, 升温至 60℃ 反应 2 小时。将反应釜内溶液吸出, 再向反应釜中加入 90ml 己烷, 滴加 5ml 四氢呋喃并室温反应 1 小时。经过两次己烷洗后, 真

空干燥得到球形固体成分 10.2g, 其中含有 Ti 1.96% (重量)、Mg 17.7% (重量)、四氢呋喃 29.9% (重量)。

(2)、乙烯的淤浆聚合

容积为 2 升的不锈钢反应釜, 经氢气气体充分置换后, 在搅拌下, 用氮气压入己烷约 0.5 升, 用注射器注入浓度为 1mmol/ml 三乙基铝—己烷溶液 2ml, 再加入约 30 mg 的上述球型固体组分 B, 补充己烷至总量约为 1 升。加料完毕后升温并先后通入氢气与乙烯,  $2.8 \times 10^5 \text{Pa}$   $\text{H}_2$ ,  $7.5 \times 10^5 \text{Pa}$  乙烯, 聚合温度为  $85^\circ\text{C}$ , 反应两小时。在聚合过程中补充乙烯以维持乙烯的分压。然后降温、排掉釜内余压, 放出聚合物浆液料, 滤去己烷, 用红外灯将聚合物干燥, 得到聚乙烯粉料。其催化活性为 7053 gPE/gcat, 聚合物粉料的堆积密度为  $0.348 \text{ g/cm}^3$ ,  $150 \mu\text{m}$  以下细粉 (wt%) 为 1.1, 熔融指数 MI 为 1.47g/10min.



## 权 利 要 求

1. 用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分，它包含负载在一种含镁和钛的组合物上的至少一种给电子体化合物，其中：

所述的给电子体化合物选自脂族醚、环醚、芳香醚、脂族酮和脂族环酮，

其中含镁和钛的组合物是通过下述方法制备：将镁化合物溶解于溶剂体系中，形成均匀溶液后与钛化合物接触，在助析出剂存在下，析出所述组合物。

2. 用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分，它包含负载在含镁化合物的组合物上的至少一种给电子体化合物和至少一种钛化合物，其中：

所述的给电子体化合物选自脂族醚、环醚、芳香醚、脂族酮和脂族环酮。

3. 根据权利要求1或2所述的用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分，其中该催化剂组分中含有镁：5-30%，钛：0.1-10%，卤素：15-65%，给电子体：1-60%，基于固体催化剂组分的总重量，该催化剂组分的以D50表示的平均粒径为5-35微米。

4. 根据权利要求1或2所述的用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分，其中所述的钛化合物的通式为  $Ti(OR)_aX_b$ ，式中R为  $C_1 \sim C_{14}$  的脂族烃基或芳族烃基，X为卤素，a是0、1或2，b是1至4的整数， $a+b=3$  或4。

5. 根据权利要求1或2所述的用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分，所述的镁化合物选自二卤化镁、二卤化镁的水合物或醇合物以及二卤化镁分子式中其中一个卤原子被烃氧基或卤代烃氧基所置换的衍生物

中的一种，或它们的混合物。

6. 根据权利要求1所述的用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分，其中所述的溶剂体系中含有有机环氧化合物和有机磷化合物。

7. 根据权利要求6所述的用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分，所述的有机环氧化合物包括碳原子数在2~8的脂肪族烯烃、二烯烃或卤代脂肪族烯烃或二烯烃的氧化物、缩水甘油醚和内醚中的至少一种。

8. 根据权利要求6所述的用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分，所述的有机磷化合物选自正磷酸或亚磷酸的烷基酯或卤代烷基酯中的至少一种。

9. 根据权利要求1所述的用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分，其中所述的溶剂体系中含有支链脂肪醇。

10. 根据权利要求9所述的用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分，其中所述的溶剂体系中含有2-乙基己醇。

11. 根据权利要求1所述的用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分，其中助析出剂为有机羧酸酐、有机羧酸、醚、酮中的至少一种。

12. 根据权利要求1所述的用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分，其中助析出剂选自乙酸酐、邻苯二甲酸酐、丁二酸酐、顺丁烯二酸酐、均苯四甲酸二酐、醋酸、丙酸、丁酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙酮、甲乙酮、二苯酮、甲醚、乙醚、丙醚、丁醚、戊醚中的至少一种。

13. 根据权利要求1或2所述的用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分，所述的给电子体化合物选自 $C_2 \sim C_{12}$ 脂族醚、 $C_3 \sim C_6$ 环醚、 $C_7 \sim C_8$ 芳香醚、 $C_3 \sim C_6$ 饱和或不饱和的脂肪酮和 $C_5 \sim C_{10}$ 脂环族酮中的至少一种。

14. 根据权利要求1或2所述的用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分，所述的给电子体化合物选自乙醚、正丁醚、己醚、苯乙醚、四氢呋喃、

丙酮、丁酮、甲基异丁基酮、4-甲基-3-戊烯-2-酮、己二酮、环己酮及其混合物。

15. 根据权利要求1或2所述的用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分，所述的给电子体化合物为  $C_3 - C_5$  环醚。

16. 根据权利要求1或2所述的用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分，所述的给电子体化合物为四氢呋喃。

17. 根据权利要求1或2所述的用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分，其中还含有至少一种活化剂，所述的活化剂化合物的通式为  $AlR^d X^e H_c$ ，式中  $R^d$  为  $C_1 - C_{14}$  的饱和烃基， $X^e$  为卤素， $d$  是1-2， $e$  是1或0， $c+d+e=3$ 。

18. 根据权利要求17所述的用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分，其中所述的活化剂化合物选自  $AlEt_3$ 、 $Al(n-Bu)_3$ 、 $Al(i-Bu)_3$ 、 $Al(n-C_6H_{13})_3$ 、 $AlEt_2Cl$ 、 $Al(n-C_8H_{17})_3$ 、 $AlEt_2H$  中的一种或几种。

19. 权利要求1的用于乙烯均聚或共聚的催化剂组分的制备方法，包括下述步骤：

将镁化合物溶解于含有有机环氧化合物和有机磷化合物的溶剂体系中，形成均匀溶液后与钛化合物混合，在助析出剂存在下，析出固体物；用给电子体化合物和任选的钛化合物处理得到的固体物；然后任选地，采用活化剂对上述处理过的产物进行活化，得到催化剂组分。

20. 根据权利要求19所述的方法，各组分用量以每摩尔镁化合物计，有机环氧化合物为0.2~10摩尔，有机磷化合物为0.1~3摩尔，助析出剂为0.03~1.0摩尔，钛化合物总量0.5~150摩尔，给电子体0.01~10摩尔、活化剂0.1~10摩尔。

21. 一种适用于乙烯均聚或共聚的催化剂，包括以下两组份的反应产

物:

(1) 权利要求 1—18 之一所述催化剂组分;

(2) 助催化剂有机铝组份.

22. 权利要求 21 的催化剂在乙烯均聚或乙烯与至少一种  $C_3-C_8$  的  $\alpha$ -烯烃共聚合中的应用.

23. 权利要求 21 的催化剂在乙烯气相或淤浆均聚或共聚合中的应用.

24. 一种乙烯均聚或乙烯与至少一种  $C_3-C_8$  的  $\alpha$ -烯烃共聚合的方法, 包括使乙烯或乙烯与至少一种  $C_3-C_8$  的  $\alpha$ -烯烃与权利要求 21 的催化剂在聚合条件下接触.

25. 一种乙烯均聚或乙烯与至少一种  $C_3-C_8$  的  $\alpha$ -烯烃共聚合的方法, 包括使乙烯或乙烯与至少一种  $C_3-C_8$  的  $\alpha$ -烯烃与权利要求 21 的催化剂在淤浆或气相工艺中, 在聚合条件下接触.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CN03/00436

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>7</sup> C08F4/65,10/02

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched(classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>7</sup> C08F4/60,4/62,4/64,10/00,110/00,210/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the field searched

Electronic data base consulted during the international search(name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI,EPODOC,PAJ,CNPAT

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant claim No.
X	CN, A, 1104220 (SHANGHAI RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY) 28.June 1995 (28.06.95), example 1, claim1.	2, 13-18, 21-25
A		1, 3-12, 19, 20
A	CN,A,1268521 (BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY) 04.October 2000 (04.10.2000), claim1-7.	1-25
A	CN,A,1229092 (CHINA PETROCHEMICAL CORPORATION) 22.September 1999 (22.09.1999), claims, example 1.	1-25

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason(as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27.February 2004(27.02.04)

Date of mailing of the international search report

11 · MAR 2004 (11 · 03 · 2004)

Name and mailing address of the ISA/

The Chinese Patent Office  
6, Xitucheng Road, Haidian District,  
Beijing, 100088, China

Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Cao Xianpeng

Telephone No. (86-10) 62085551

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/CN03/00436**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication Date
CN-A-1104220	28-06-95	none	
CN-A-1268521	04-10-00	none	
CN-A-1229092	22-09-99	JP-T-2002506893	05-03-02
		WO-A-9947568	23-09-99
		EP-A-1083187	14-03-01
		BR-A-9908977	14-11-00

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN03/00436

## A. 主题的分类

Int. Cl<sup>7</sup> C08F4/65,10/02

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

## B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

Int. Cl<sup>7</sup> C08F4/60,4/62,4/64,10/00,110/00,210/00

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

WPI,EPODOC,PAJ,CNPAT

## C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 包括相关段落的说明	相关的权利要求编号
X	CN, A, 1104220 (化学工业部上海化工研究院) 28.6 月 1995 (28.06.95), 实施例 1, 权利要求 1。	2, 13-18, 21-25
A		1, 3-12, 19, 20
A	CN,A,1268521 (中国石油化工集团公司北京化工研究院) 04.10 月 2000 (04.10.2000), 权利要求 1-7。	1-25
A	CN,A,1229092 (中国石油化工集团公司) 22.9 月 1999 (22.09.1999), 权利要求书, 实施例 1。	1-25

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

\* 引用文件的专用类型:

“A” 明确表示了一般现有技术、不认为是特别相关的文件

“E” 在先文件, 但是在国际申请日的同一日或之后公布的

“L” 对优先权要求可能产生怀疑或者用来确定另一篇引用文件的公布日期或其它特殊理由而引用的文件(如详细说明)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他手段的文件

“P” 在国际申请日之前但迟于所要求的优先权日公布的文件

“T” 在国际申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

“X” 特别相关的文件: 当该文件被单独使用时, 要求保护的发明不能认为是新颖的或不能认为具有创造性

“Y” 特别相关的文件: 当该文件与其他一篇或多篇这类文件结合在一起, 这种结合对本领域技术人员是显而易见的, 要求保护的发明不能认为具有创造性

“&amp;” 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

. 27.2 月.2004(27.02.04)

国际检索报告邮寄日期

11 · 3月 2004 (11 · 03 · 2004)

国际检索单位名称和邮寄地址

国家知识产权局专利局

中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号:

86-10-62019451

授权官员

曹宪鹏



电话号码: (86-10) 62085551

国际检索报告  
同族专利成员的情报

国际申请号  
PCT/CN03/00436

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
CN-A-1104220	28-06-95	无	
CN-A-1268521	04-10-00	无	
CN-A-1229092	22-09-99	JP-T-2002506893	05-03-02
		WO-A-9947568	23-09-99
		EP-A-1083187	14-03-01
		BR-A-9908977	14-11-00